

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B27K 3/52 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/32235 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Oktober 1996 (17.10.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01434 | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1996 (01.04.96) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 195 13 903.8 12. April 1995 (12.04.95) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (72) Erfinder; und | | | |
| (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEUER, Lutz [DE/DE]; Scheiblerstrasse 83, D-47800 Krefeld (DE). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Merkenicher-Ringstrasse 149, D-50769 Köln (DE). GROTH, Torsten [DE/DE]; Gerstenkamp 21, D-51061 Köln (DE). | | | |
| (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). | | | |

(54) Title: **TIMBER PRESERVATIVE CONTAINING A COPPER COMPOUND**

(54) Bezeichnung: **HOLZSCHUTZMITTEL ENTHALTEND EINE KUPFERVERBINDUNG**

(57) Abstract

Novel timber preservative containing at least one copper compound and polyaspartic acid or a derivative thereof, a triazol compound and possibly at least one synergistically supplementing other fungicide and/or insecticide and also possibly an emulsifier and/or some alkanol amine.

(57) Zusammenfassung

Neue Holzschutzmittel, enthaltend mindestens eine Kupferverbindung und Polyasparaginsäure oder ein Derivat dergleichen, eine Triazol-Verbindung und gegebenenfalls mindestens ein sich synergistisch ergänzendes, weiteres Fungizid und/oder Insektizid sowie gegebenenfalls einen Emulgator und/oder etwas Alkanolamin.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LJ | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Marokko | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Holzschutzmittel enthaltend eine Kupferverbindung

5 Die Anmeldung betrifft alkanolaminfreies/-armes Holzschutzmittel, enthaltend mindestens Polyasparaginsäure oder deren Derivate, eine Kupferverbindung, eine Triazolverbindung, die sich mit gegebenenfalls einem weiteren Fungizid und/oder Insektizid synergistisch ergänzt und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder etwas Alkanolamin.

10 Holzschutzmittel auf der Basis anorganischer Kupferverbindungen mit Alkanolaminen als Komplexbildner sind bekannt (EP 89 958). Die Wirksamkeit dieser Mittel gegenüber holzzerstörenden Basidiomyceten reicht trotz hoher Kupfergehalte im Vergleich zu bekannten kupfer- und chromathaltigen Salzen mit vergleichbarem Kupfergehalt nicht aus.

15 Ebenfalls bekannt sind Holzschutzmittel auf der Basis von Kupferverbindungen und Alkanolaminen, die eine Triazolverbindung und einen Emulgator oder die eine Phosphoniumverbindung enthalten und Wirksamkeit gegenüber holzzerstörenden Basidiomyceten besitzen (DE 4 112 652 / WO 93/02557 / WO 91/11306).

20 Bekannt sind auch synergistische Mischungen zum Schutz von Holz auf Basis von z.B.: Propiconazole und Tebuconazole (EP 393.746, EP 385.076, EP 413.909, EP 548.759, WO 93/02557), gegebenenfalls unter Verwendung eines Insektizids als Mischpartner.

25 Ziel und Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Holzkonservierungsmittel zu finden, das erstens gegenüber holzverfärbenden und holzzerstörenden Pilzen sowie gegenüber holzschädigenden Insekten, insbesondere gegenüber holzzerstörenden Bockkäfern (Cerambycidae, Lyctidae, Bostrichidae und Anobiidae) einschließlich Termiten hochwirksam ist und eine gute Langzeitwirkung aufweist, wobei die Wirksamkeit des Fungizides durch das Insektizid nicht beeinträchtigt wird bzw. umgekehrt. Darüber hinaus sollte das Holzkonservierungsmittel ein gutes Eindringvermögen in Holz und in den Holzwerkstoffen aufweisen. Auch gilt es den Verlust an Alkanolaminen, der durch Ausdünsten oder Auslaugen auftritt, aus ökologischen und arbeitshygienischen Gründen zurückzudrängen. Dies wird am Besten erreicht, wenn die Menge Alkanolamin deutlich reduziert wird (gegebenenfalls bis Null) und eine andere Substanz dessen Aufgabe ganz oder teilweise übernimmt.

30

Weiterhin sollte der bei Holz und Holzwerkstoffen im Bodenkontakt auftretende Abbau des organischen Wirkstoffs verhindert werden. Da dieser Abbau des Wirkstoffs nicht zwangsläufig durch holzzerstörende und oder holzverfärbende Pilze erfolgt, sondern auch von mit ihnen vergesellschafteten anderen Mikroorganismen 5 erfolgen kann, ist außer der synergistisch wirkenden Mischung von z.B. Tebuconazole und gegebenenfalls einem weiteren Fungizid und/oder Insektizid die Verwendung einer weiteren, bioziden Komponente notwendig, um eine Langzeitwirkung der organischen Wirkstoffe zu erreichen. Erfindungsgemäß werden deshalb Kupferverbindungen, gegebenenfalls in Verbindung mit Borderivaten oder 10 Nitrit-haltigen Salzen zugemischt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Holzschutzmittel, enthaltend neben einer Kupferverbindung und Polyasparaginsäure oder einem Derivat dergleichen, eine Triazolverbindung und gegebenenfalls mindestens ein sich synergistisch ergänzendes, weiteres Fungizid und/oder Insektizid sowie gegebenenfalls einen Emulgator 15 und/oder etwas Alkanolamin.

Trotz des stark abgesenkten Gehaltes von Alkanolamin ist die Kupferverbindung klar gelöst. Auch werden keine unlöslichen Cu-Polyasparginsäure Addukte beobachtet, wie sie für die Biuret-Reaktion $Cu^{2+} + Protein$ in einigen Fällen bekannt ist.

20 Trotz des Gehalts an Kupferverbindungen im Holzschutzmittel werden die beiden Fungizide beim Verdünnen mit Wasser klar in Wasser verteilt, emulgiert oder gelöst. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel liegt darin, daß z.B. Triazolverbindungen, die im Wasser nicht löslich sind, in den neuen Mitteln in Form wässriger Emulsionen oder klarer wässriger Konzentrate vorliegen. Beim Verdünnen 25 mit Wasser entstehen klare wässrige Flüssigkeiten.

Durch Zugabe von geringen Mengen an organischen Lösungsmitteln zum Holzschutzmittel, z.B. Alkoholen (Ethanol, Isopropanol), Glykolen (Ethylenglykol, Propylenglykol), Glykolethern (Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether), Glykoletherestern (Butylglykolacetat), Dimethylformamid, N-30 Methylpyrrolidon können homogene Konzentrate erhalten werden. Die Lösungsmittel wirken dabei zusätzlich als Lösungsvermittler für die Fungizide. Bei der zusätzlichen Verwendung von Arylcabonsäuren, Cycloalkylcabonsäuren oder aliphatischen C_5-C_{20} -Mono- oder Dicabonsäuren oder entsprechenden Amin-,

Alkali- oder Kupfersalzen kann der Einsatz an Lösungsmitteln jedoch auf ein Minimum reduziert werden, um homogene Konzentrate zu erhalten. In jedem Fall enthält die Mischung oder das Konzentrat Wasser als ein Bestandteil.

5 Die Kupferverbindungen können als wasserlösliche oder wasserunlösliche Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Kupfersulfat, Kupferacetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferborat, Kupferfluorid, Kupferhydroxidcarbonat, basisches Kupfercarbonat, Kupfernitrat, Kupferchlorid und Kupferphosphat.

10 Ein weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Formulierung ist Polyasparaginsäure, ihre Derivate oder ihre Copolymeren mit anderen Verbindungen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden als Polyasparaginsäure, Polyasparaginsäure-Derivat und Polyasparaginsäure-Copolymer auch die entsprechenden Salze der Verbindungen verstanden.

15 Die Herstellung und Verwendung von Polyasparaginsäure (PAS) und ihrer Derivate ist seit langem Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patente.

20 15 Gemäß J. Org. Chem., 24, p. 1662-1666, (1959), wird Polysuccinimid, welches dort als "Anhydropolyasparaginsäure" bezeichnet wird, durch thermische Polykondensation von Maleinamidsäure, Äpfelsäuremonoammoniumsalz bei Temperaturen bis 200°C erhalten. Die Polymerausbeuten betrugen bei 200°C 75 % bis 79 %. Weiterhin werden als mögliche Einsatzstoffe Äpfelsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Asparagin genannt.

25 25 Ebenso kann die Herstellung durch thermische Polykondensation von Asparaginsäure lt. J. Org. Chem. 26, 1084 (1961) erfolgen. Es tritt als Zwischenstufe zu-

nächst das Polysuccinimid (PSI) auf, welches dort ebenfalls als "Anhydropoly-

asparaginsäure" bezeichnet wird. Durch Hydrolyse kann PSI in PAS überführt werden.

30 US-A 4 839 461 (= EP-A 0 256 366) beschreibt die Herstellung von Polyasparaginsäure aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Maleinsäureanhydrid wird im wässrigen Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt und anschließend wird das Wasser aus der Lösung verdampft. Das Monoammoniumsalz wird in Substanz polymerisiert. Wäh-

rend dieser Polymerisation wird die Masse zunächst hochviskos und anschließend fest-porös, was ein verfahrenstechnisch aufwendiges Handling erfordert.

Aus US-A 4 590 260 ist bekannt, daß Aminosäuren zusammen mit Derivaten der Äpfel-, Malein- und/oder Fumarsäure bei 100 bis 225°C polykondensierbar sind.
5 Gemäß US-A 4 696 981 lassen sich zur Durchführung einer derartigen Reaktion Mikrowellen erfolgreich einsetzen.

In DE-A 2 253 190 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyamino-säure-Derivaten, speziell Polyasparaginsäure-Derivaten, beschrieben. Danach werden neben Asparaginsäure auch Maleinsäure-Derivate (Monoammoniumsalz und 10 Monoamid) zur Zwischenstufe PSI thermisch polymerisiert, welche anschließend in geeigneten Lösungsmitteln mit Aminen zu den gewünschten Polyamino-säure-Derivaten umgesetzt werden können.

US-A 5 296 578 beschreibt die Herstellung von PSI aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Maleinsäureanhydrid wird in Wasser zu Maleinsäure 15 hydrolysiert und anschließend mit konz. Ammoniaklösung in das Ammoniumsalz überführt. In einem Rührreaktor wird das Wasser aus der Lösung verdampft und anschließend das Monoammoniumsalz in Masse bei Temperaturen oberhalb von 170°C zu PSI polymerisiert. Hierbei wird die Masse in mehreren Stunden über hochviskose Phasenzustände hinweg zum festen PSI umgesetzt und anschließend 20 zu PAS hydrolysiert.

US-A 5 288 783 beschreibt die Herstellung von PAS aus Maleinsäure oder Fumarsäure, Wasser und Ammoniak. Maleinsäureanhydrid wird mit Wasser im Rührkes sel vermischt und unter Kühlen zu Maleinsäure umgesetzt. Durch Zugabe von konz. Ammoniaklösung wird das Maleinsäuremonoammoniumsalz hergestellt. 25 Anschließend wird das enthaltene Wasser verdampft und das trockene Monoammoniumsalz bei Temperaturen von 190 bis 350°C polymerisiert. Alternativ wird vorgeschlagen, das in wäßriger Lösung vorliegende Monoammoniumsalz bei Temperaturen von 160 bis 200°C durch Extrusion zu PSI weiter zu verarbeiten. Das auf einem der beiden Verfahrenswegen hergestellte PSI wird anschließend 30 alkalisch zu PAS hydrolysiert.

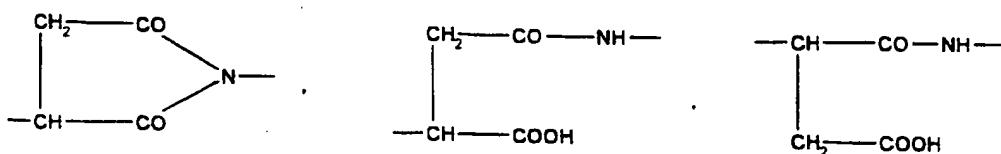
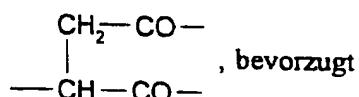
EP-A 593 187 beschreibt die Herstellung von PSI durch therm. Polymerisation von Maleinamidsäure bei Temperaturen von 160 bis 330°C bei einer Reaktions-

- 5 -

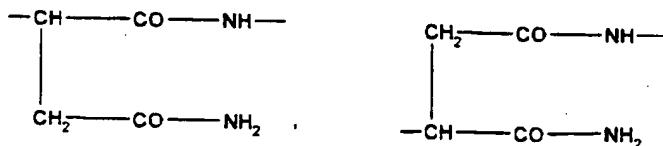
dauer von 2 Minuten bis 6 Stunden. Es wird auch auf die Polykondensation im Lösungsmittel unter Verwendung von Kondensationshilfsmitteln hingewiesen.

DE-A 4 221 875 beschreibt die Herstellung von modifizierten Polyasparaginsäuren durch Polykondensation und ihre Verwendung als Zusätze für Waschmittel, Reinigungsmittel, Wasserbehandlungsmittel und Belagsverhinderer beim Eindampfen von Zuckern.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere weisen wiederkehrende Succinyl-Einheiten mit einer der folgenden Strukturen auf:

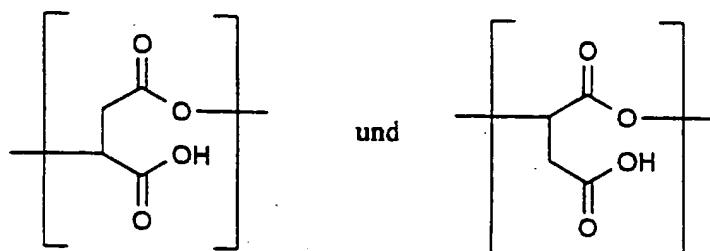


10

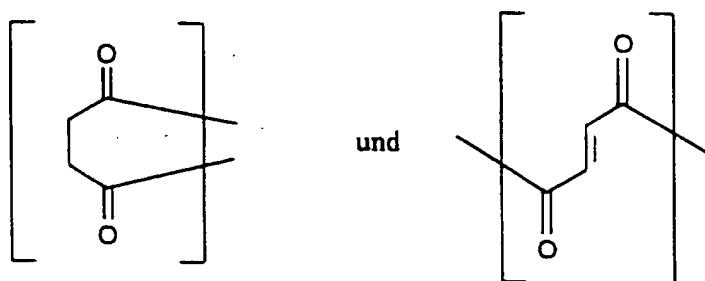


Zusätzlich können durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z. B.

a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel

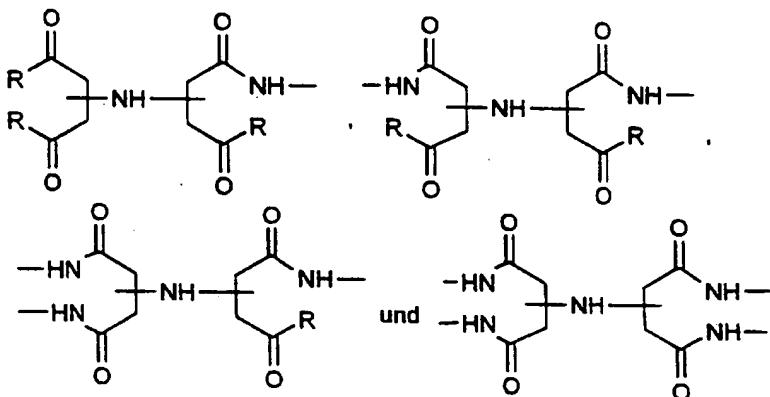


b) Maleinsäure- und Fumarsäure-Einheiten der Formel



c) Iminodisuccinateinheiten der Formel

5



Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit ^{13}C -NMR, FT-IR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

10

15

Die Polymerisationsprodukte können zur Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein PAS-haltiges Salz überführt werden. Diese Umwandlung von PSI-haltigen in PAS-haltige Polymere geschieht anschließend in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist dabei ein pH-Wert zwischen 5 und 14 geeignet. In besonders bevorzugter Form wird ein pH-Wert von 7 bis 12 gewählt, insbesondere durch den Zusatz einer Base. Geeignete Basen sind Alkali- und Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammoniak und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamine etc.

Die Temperatur bei der Hydrolyse liegt geeigneterweise in einem Bereich einschließlich bis zum Siedepunkt der PSI-Suspension und bevorzugt bei 20 bis 150°C. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls unter Druck durchgeführt.

5 Es ist jedoch auch möglich, durch rein wäßrige Hydrolyse oder Behandlung des Salzes mit Säuren oder sauren Ionenaustauschern die freie Polyasparaginsäure zu erhalten. Der Begriff "Polyasparaginsäure" (= PAS) umfaßt bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Salze, falls nicht ausdrücklich anders dargestellt. Das fertige Produkt wird durch Trocknung, bevorzugt Sprühtrocknung, erhalten.

10 Das hergestellte Polymer zeigt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, beispielsweise Verweilzeit und Temperatur der thermischen Polymerisation unterschiedliche Kettenlängen bzw. Molekulargewichte nach gelpermeationschromatographischen Analysen (Mw = 500 bis 10.000, bevorzugt 700 bis 5.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 4.500). Im allgemeinen liegt der Anteil der beta-Form bei mehr als 50 %, bevorzugt bei mehr als 70 %.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung modifizierter Polyasparaginsäuren, die man durch Umsetzung von

- a) 0,1 - 99,9 Mol-% der vorhergenannten Edukte oder 0,1 - 99,9 Mol-% Asparaginsäure mit
- b) 99,9 - 0,1 Mol-%

20 an Fettsäuren, Fettsäureamiden, mehrbasischen Carbonsäuren, deren Anhydriden und Amiden, mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren, deren Anhydriden und Amiden, Polyhydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Zuckercarbonsäuren, Alkoholen, Polyolen, Aminen, Polyaminen, alkoxylierten Alkoholen und Aminen, Aminoalkoholen, Aminozuckern, Kohlehydraten, ethylenisch ungesättigten Mono- und Polycarbonsäuren sowie deren Anhydriden und Amiden, Proteinhydrolysaten z.B. Mais-Proteinhydrolysat, Soja-Proteinhydrolysat, Aminosulfonsäuren und Amino-phosphonsäuren nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur Reaktion bringt.

25 Die unter a) beschriebenen Edukte werden in der erfindungsgemäßen Polymerisation zu 0,1 bis 99,9 Mol-%, vorzugsweise zu 60 bis 99,9 Mol-% und besonders bevorzugt zu 75 bis 99,9 Mol-%, eingesetzt.

Als Komponente (b) der Polymerisate kommen sämtliche Fettsäuren in Betracht. Sie können gesättigt oder ethylenisch ungesättigt sein. Beispiele sind Ameisen-
5 säure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearin-
säure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Sorbinsäure, Myristinsäure, Undecansäure
sowie alle natürlich vorkommenden Fettsäuregemische, beispielsweise C₁₂/C₁₄-
oder C₁₆/C₁₈-Fettsäuremischungen. Als ungesättigte Fettsäuren können auch Acryl-
säure und Methacrylsäure eingesetzt werden.

Weiterhin können diese Säuren auch in Form ihrer Amide verwendet werden. Als
10 mehrbasische Carbonsäuren können beispielweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glu-
tarsäure, Adipinsäure, Malonsäure, Korksäure, Aconitsäure, Itaconsäure, Sulfo-
bernsteinsäure, Alkenylbernsteinsäuren (C₁-C₂₆), 1,2,3,-Propantricarbonsäure,
Butantetracarbonsäure, Furandicarbonsäure, Pyridindicarbonsäure eingesetzt wer-
den. Ebenfalls können die Anhydride von mehrbasischen Carbonsäuren z. B. Bern-
steinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Aconitsäure-anhydrid und Phtalsäureanhy-
15 drid verwendet werden. Weiter kommen als Komponente (b) auch mehrbasische
Hydroxycarbonsäuren und Polyhydroxycarbonsäuren in Betracht. Mehrbasische
Hydroxycarbonsäuren tragen neben mindestens einer Hydroxygruppe mindestens
zwei oder mehr Carboxylgruppen. Als Beispiele sind hier Äpfelsäure, Weinsäure,
Traubensäure, Citronensäure und Isocitronensäure genannt.

20 Einbasische Polyhydroxycarbonsäuren tragen neben einer Carbonsäuregruppe zwei
oder mehr Hydroxygruppen, z.B. Glycerinsäure, Dimethylolpropionsäure, Di-
methylolbuttersäure, Gluconsäure. Außerdem sind einwertige Alkohole mit bei-
spielsweise 1 bis 22 C-Atomen wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propa-
25 nol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Laurylalkohol, Stearylalkohol etc.
geeignet. Die Alkohole können auch gegebenenfalls eine Doppelbindung aufwei-
sen, wie Allylalkohol oder Oleylalkohol. Weiterhin können diese Alkohole alko-
oxyliert sein, beispielsweise mit Ethylenoxid oder Propylenoxid. Von technischem
Interesse sind vor allem die Addukte von 3 bis 50 Mol Ethylenoxid an Fett-
30 alkohole oder Oxoalkohole. Weiterhin können als Komponente (b) Polyole ent-
weder gesättigt oder ungesättigt eingesetzt werden, wie z. B. Ethylenglykol, Pro-
pylenglykol, Butandiol, Butendiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit,
Sorbit, Neopentylglykol sowie alkoxylierte Polyole wie Polyethylenglykole, Poly-
35 propylenglykole, ethoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit mit
Molekulargewichten bis zu 6000 eingesetzt werden. Des weiteren eignen sich als
Comonomer (b) auch Amine wie C₁-C₂₂-Alkylamine, z. B. Methylamin, Ethyl-

amin, Propylamin, Butylamin, Cyclohexylamin, Octylamin, Isooctylamin (Ethylhexylamin), Stearylamin, Allylamin, Oleylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Hexamethylendiamin, Piperazin, Diaminobutan, Dimethylamin, Diethylamin, Hydroxylamin, Hydrazin, Ethanolamin, Diethanolamin, Aminopropandiol, sowie 5 Polyalkylenaminen wie Polyethylenamin mit Molekulargewichten bis 6000. Die Amine können auch alkoxyliert sein, z.B. die Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid an Fettamine wie Oleylamin, Palmitylamin, oder Stearylamin. Weiterhin sind auch Aminozucker wie Aminosorbit oder Chitosamin geeignet. Außerdem sind als Komponente (b) Kohlenhydrate wie Glucose, Saccharose, Maltose, Dextrine, Stärke oder Zuckercarbonsäuren, beispielsweise Schleimsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Glucarsäure. Außerdem können Aminosäuren, Proteinogene wie Glycin, Alanin, Glutaminsäure und Lysin oder nicht Proteinogene wie 4-Aminobuttersäure, Diaminobernsteinsäure, 11-Aminoundecansäure und 6-Aminocapronsäure als Komponente (b) eingesetzt werden. Die Verbindungen der Komponente (b) werden in Mengen von 0,1 bis 99,9 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 40 Mol %, besonders bevorzugt 0,1 bis 25 Mol-% zur Polymerisation eingesetzt. Man kann eine einzige Verbindung der Komponente (b) oder Mischungen aus 15 zwei oder mehreren Verbindungen von (b) einsetzen.

Werden als Komponente (b) monofunktionelle Verbindungen wie Alkohole, Amine, Fettsäuren oder Fettsäureamide verwendet, so werden sie am Kettenende eingebaut. Sie wirken als Kettenabbrecher und erniedrigen das Molekulargewicht. Mehrfunktionelle Verbindungen der Komponente (b) können im fertigen Polymer so 20 wohl am Kettenende als auch statistisch verteilt über die Polymerkette eingebaut sein.

Die Rohpolymerivate können durch übliche Aufarbeitungsmethoden beispielsweise durch Extraktion mit Wasser und 1-N-Salzsäure oder durch Membranfiltration von monomeren Anteilen befreit werden. Die Analyse der Copolymeren erfolgt durch ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC-MS. Bei der erfindungsgemäßen Polymerisation fällt das 25 Polymerisat primär in Form der zumeist wasserunlöslichen modifizierten Polysuccinimide an.

Die modifizierten Polyasparaginsäuren werden aus den Polysuccinimiden, vorzugsweise durch wässrige Hydrolyse bei 20°C bis 150°C und pH 7 bis 12, gegebenenfalls unter Druck hergestellt. Diese Reaktion lässt sich jedoch auch bei 30

Temperaturen außerhalb des angegebenen Temperaturbereichs und bei anderen pH-Werten durchführen. Geeignete Basen sind Alkali und Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammoniak und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamine etc. Man erhält teilweise oder vollständig neutralisierte Copolymerisate, die 0,1 bis 99,9 Mol-% Asparaginsäure und 99,9 bis 0,1 Mol-% von mindestens einer Verbindung (b) einpolymerisiert enthalten.

Ein Alkanolamin ist insbesondere Monoethanolamin; der Einsatz von anderen Alkanolaminen z.B. Isopropanolamin 1,1-, 1,2-Diaminoethanol, Aminoethyl-ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethanolamin, N-Methylaminoethanol, N-Ethylaminoethanol, Ethanolhydrazin, N-Butylaminoethanol, N-Phenylaminoethanol und (2-Aminoethoxy)ethanol ist möglich.

Hierbei wird die Menge der zugesetzten Polyasparaginsäure/deren Derivate und gegebenenfalls etwas Alkanolamine vorteilhaft so bemessen, daß sich in der verdünnten wäßrigen Imprägnierlösung ein pH-Wert von 4 oder mehr, vorzugsweise 8,5 bis 10,5, einstellt. Die Menge der Polyasparaginsäure/und Derivate und der Amine soll zur Komplexbildung des Kupfers ausreichen.

Synergistische Mischungen von Triazolverbindungen wie z.B. Tebuconazole, ergeben sich vorzugsweise mit einem oder mehreren Fungiziden aus der Reihe:

20 Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metconazole, Penconazole, Epoxyconazole, Methyl-(E)-methoximino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanphenoxy)-pyrimidin-4-yl]-oxy}phenyl}-3-methoxyacrylat, Methfuroxam, Carboxin, Fenpiclonil, 4(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, 3-ido-2-propinyl-n-butylcarbamate (IPBC) und/oder polymere, quartäre Ammoniumborate (bekannt aus EP 355 316 und EP 556 454).

25

Als synergistische fungizide bzw. insektizide Mischpartner werden bevorzugt auch die folgenden Fungizide bzw. Insektizide eingesetzt.

Triazole:

5 Amitrole, Azocyclotin, Bitertanol, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Flu-
quinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Met-
conazole, Epoxyconazole, Paclobutrazol, (\pm)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-
triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol,
Triapenthalol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze
und Säureaddukte.

Imidazole:

10 Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-
3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-
methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide sowie
deren Metallsalze und Säureaddukte.

15 Methyl(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate,
methyl(E)-2-[2-[6-(2-thioamidophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacry-
late, methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacry-
late, methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxy-
acrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
methyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-yloxy)-phenoxy]phenyl]-3-methoxyacry-
late, methyl(E)-2-[2-[3-(phenyl-sulfonyloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
methyl(E)-2-[2-[3-(4-nitrophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-
2-[2-phenoxyphenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-
dimethylbenzoyl)pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-
methoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(2-phenylethen-1-yl)-
phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dichlorophenoxy)pyridin-3-yl]-3-
25 methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl)-3-
methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-[3-(alpha-hydroxybenzyl)phenoxy]phenyl)-3-
methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(4-phenoxy)pyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxy-
acrylate, methyl(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate,
methyl(E)-2-[2-(3-isopropylphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(2-
30 fluorophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-ethoxy-
phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(4-tert-butylpyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-

yloxyethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-methylphenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxyethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-ylmethyloximinomethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)-methyl-2-{2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-(3-methoxyphenyl)methyloximinomethyl}phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-{2-(6-(2-azidophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy)phenyl}-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-[6-phenylpyrimidin-4-yl)methyloximinomethyl}phenyl]-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-[(4-chlorophenyl)methyloximinomethyl}phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-{2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-[(3-nitrophenyl)methyloximinomethyl}phenyl]-3-methoxyacrylate;

10

15

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Fenfuram, Furcarbanil, Cyclofluramid, Furmecyclox, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut);

20 Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

25 Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophenatmethyl, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph; Aldimorph, Fenpropidin und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram;

5 Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;
Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

10 Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformaldehyd, Nitropirin, Oxolinsäure, Tecloftalam;

15 Tris-N-(cyclohexyldiaziniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiaziniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiaziniumdioxy)-kupfer,
N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid;

20 Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd;
Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw;

25 quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzylidimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzylidimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyldimethaylammoniumchlorid;

Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlor-phenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Tri-iodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butyl-carbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

25 Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze.

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-aceto-

phenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, β -Brom- β -nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyritithion;

5 Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat.

Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO ;

10 Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbat;

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

15 Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,

20 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe;

25 Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α -1(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos,

Etrimos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophas, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothios, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon;

5 Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α -2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamat, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;

Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether oder

10 (Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)-propyl]dimethyl-silan, Silafluofen;

15 Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropan-carboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

20 Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25);

25 Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb,

30 Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylilcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos,

5 Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyophenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Dislubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxy carb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, 10 Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenoxythrin, Phenthroate, Phorate;

15

Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Insektizide:

Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofen, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, Hexaflunuron, Lindan.

20 **Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Tebuconazole als alleiniges Fungizid oder synergistischen Mischungen aus**

- Tebuconazole und Cyproconazole und gegebenenfalls Bromoconazole und/oder Hexaconazole und/oder Propiconazole und/oder Tridemorph
- Tebuconazole und Metconazole und gegebenenfalls Cyproconazole und/oder Hexaconazole und/oder Tridemorph
- Tebuconazole und Hexaconazole und gegebenenfalls Cyproconazole und/oder Metconazole und/oder Bromoconazole und/oder Tridemorph
- Tebuconazole und 1-(2-Chlorphenyl)-2-(1-chlor-cycloprop-1-yl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und gegebenenfalls Cyproconazole und/oder Metconazole und/oder Bromoconazole und/oder Hexaconazole und/oder Tridemorph

30

- Tebuconazole und Tridemorph und gegebenenfalls Cyproconazole und/oder Propiconazole und/oder Bromoconazole und/oder Hexaconazole und/oder Penconazole,
- Tebuconazole und Propiconazole und gegebenenfalls Cyproconazole und/oder 5 Bromoconazole und/oder Hexaconazole und/oder Metconazole und/oder Tridemorph und/oder Penconazole und/oder 1-(2-Chlorphenyl)-2-(1-chlorcycloprop-1-yl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol
- Cyproconazole und Bromoconazole und/oder Metconazole und/oder Hexaconazole und/oder Tridemorph,
- 10 - Hexaconazole und Bromoconazole und/oder Metconazole und/oder Penconazole und/oder Tridemorph,
- Penconazole und Cyproconazole und/oder Metconazole und/oder Bromoconazole und/oder Tridemorph.

15 Die synergistische Wirkung der Mischungen wird in Mischungsverhältnissen von 99:1 bis 1:99, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis 1:1 beobachtet.

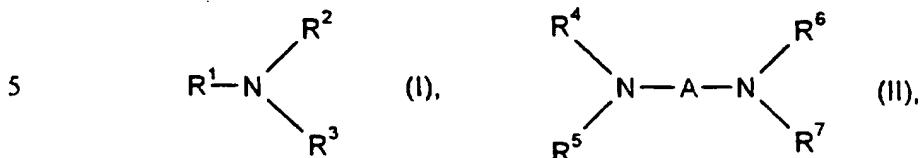
Das Verhältnis von Kupferionen zur Summe Fungizidmischung sollte mindestens 1:2,5 bis 1 000:1 betragen; bevorzugt sind Mischungen mit 5:1 bis 500:1, ganz besonders bevorzugt 10:1 bis 100:1.

20 Additive Borsalze oder Borsäure sowie Nitrit (als z.B. Natriumnitrit) sind in Bezug auf die Kupferionen im Verhältnis 1:50 bis 50:1 bevorzugt zuzugeben. Die genaue Menge ist jeweils am speziellen Fungizidgemisch zu orientieren und richtet sich ebenso wie die Menge an gegebenenfalls zugegebenden Emulgator nach der Wasserlöslichkeit der erhaltenen fertigen Mischung.

25 Ein Emulgator ist beispielsweise ein anionischer, kationischer oder nichtionischer Emulgator oder eine Mischung davon. Nichtionische Emulgatoren sind z.B. Additionsprodukte von Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid oder deren Mischungen an organischen Hydroxyverbindungen, beispielsweise Alkylphenole, Fettsäure, Fettalkohole und deren Mischungen. Als kationische Emulgatoren

können z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen und/oder Salze von Fettaminen (z.B. Dimethyl-(C₁₂-C₁₄)alkylamin) Verwendung finden.

Die polymeren quartären Ammoniumborate sind Substanzen, die erhalten werden, durch gleichzeitige Umsetzung von Aminen der allgemeinen Formeln I oder II



mit 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10, Mol Ethylen- oder Propylenoxid und 0,6 bis 1,5, vorzugsweise 1 Mol Borsäure, Borsäureester oder Salzen der Borsäure, jeweils pro Mol Stickstoffäquivalent, wobei R¹ C₈-C₂₂-Alkyl oder C₈-C₂₂-Alkenyl bedeutet oder, wenn R² und R³ Gruppen der Formel -(C₂H₄O)_xH oder -(C₃H₆O)_xH darstellen, R¹ auch C₁-C₄-Alkyl bedeuten kann, R² Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formeln -(C₂H₄O)_xH, -(C₃H₆O)_xH oder CH₂CH₂CH₂NH₂ bedeutet, R⁴ und R⁶ C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formeln -(C₂H₄O)_xH oder -(C₃H₆O)_xH bedeuten, R⁵ und R⁷ eine Gruppe der Formel -(C₂H₄O)_xH oder -(C₃H₆O)_xH, A eine Gruppe der Formeln -(CH₂)_n-, -(CH₂CH₂OCH₂OH)_n- oder -(CH₂CH₂NHCH₂CH₂)_n-x Zahlen von 1 bis 55 und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

Als Amine der obigen Formeln sind folgende bevorzugt:

1. Amide der Formel I, wobei R¹ C₈-C₂₂-Alkyl, R² C₈-C₂₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkyl und R³ Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln -(C₂H₄O)_xH oder -(C₃H₆O)_xH bedeuten.
2. Amine der Formel I, wobei R¹ C₈-C₂₂-Alkyl und R² und R³ Wasserstoff bedeuten.
3. Amine der Formel I, wobei R¹ C₁-C₄-Alkyl oder C₈-C₂₂-Alkyl und R² und R³ Gruppen der Formeln -(C₂H₄O)_xH oder -(C₃H₆O)_xH bedeuten, wobei die Summe der Ethylenoxid-Gruppen in beiden Resten R² und R³ 2 bis 20 beträgt.

- 19 -

4. Amine der Formel I, wobei R^1 C_8 - C_{22} -Alkyl, R^2 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ und R^3 eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ bedeuten.

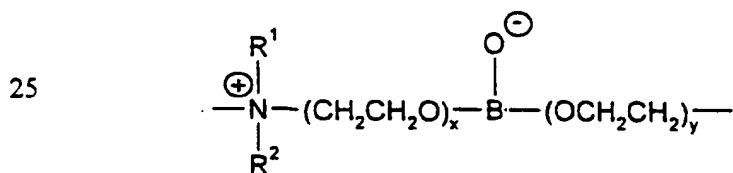
5. Amine der Formel II, wobei A, R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben genannten Bedeutungen haben und wobei die Summe aller Ethylenoxid-Gruppen 4 bis 30 beträgt.

Bei den Alkylenoxid-Gruppen der Formeln $-(C_2H_4O)_xH$ und $-(C_3H_6O)_xH$ ist die Gruppe der Formel $-(C_2H_4O)_xH$ bevorzugt. Anstelle der reinen Polyoxethylen- und Polyoxpropylen-Gruppen können auch solche Reste vorhanden sein, die sowohl aus Ethylenoxid- als auch aus Propylenoxid-Einheiten aufgebaut sind.

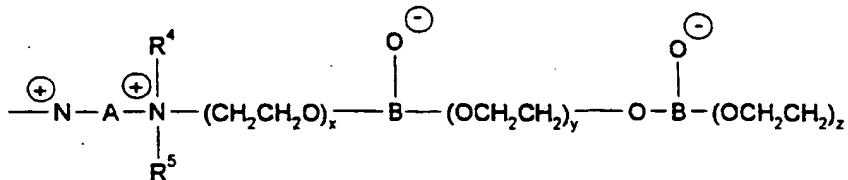
Die Umsetzung der Amine mit der Borsäure und dem Alkylenoxid erfolgt in der Weise, daß in einem Autoklaven das jeweilige Amin und die Borsäure vorgelegt und das Alkylenoxid zudosiert wird. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 60 bis 130°C, vorzugsweise 60 bis 125°C, insbesondere 60 bis 100°C. Der Reaktionsdruck beträgt 50 bis 600 kPa. Die Zudosierung des Alkylenoxides unter diesen Reaktionsbedingungen erfolgt über einen Zeitraum von 1 bis 5 Stunden. Zur Nachreaktion wird das Gemisch bei dem angegebenen Druck 3 bis 12 Stunden auf einer Temperatur von 70 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, gehalten.

20 Anstelle der Borsäure können auch deren Ester, wie z.B. Trimethylborsäureester oder deren Salze, beispielsweise Na-Borat eingesetzt werden. Bei der Reaktion entstehen als Nebenprodukte Wasser und Polyglykole.

Die erhaltenen polymeren, quartären Ammoniumverbindungen enthalten im wesentlichen als Strukturmerkmal Gruppen der Formel



bzw. Gruppen der Formel



wenn die Reaktion mit Ethylenoxid gemacht wurde. Sie sind als polymere Betaine anzusehen.

5 Verbindungen obengenannten Typs und deren Herstellung werden in der EP-556
454 und EP-355 316 beschrieben.

Eine quaternäre Ammoniumverbindung ist z.B. eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N} + \text{Z}^-$, wobei

10 R^1 einen Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Alkylrest mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest bedeutet, der gegebenenfalls durch C_1 - bis C_{20} -Alkyl oder Halogen substituiert ist,

15 R^2 C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_3 - bis C_9 -Alkoxyalkyl, Polymeres Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) mit EO bzw. PO $n = 2$ bis 50,

R^3 C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_3 - bis C_4 -Alkoxy, Polymeres Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) mit EO bzw. PO $n = 2$ bis 50,

15 R^4 C_1 - bis C_{20} -Alkyl

bedeutet oder je zwei der Reste R^1 bis R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest bilden, der 4 bis 5 C-Atome und eine, zwei oder drei Doppelbindungen enthält, wobei die Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert sind und Z einen Säurerest, z. B. Halogenid, bedeutet.

25 Aliphatische Carbonsäuren können zur Verbesserung der Homogenität der Konzentrate zugesetzt werden. Solche Säuren sind z.B. Propionsäure, Hexansäure, Heptansäure, verzweigte Carbonsäuren wie z.B. 2-Ethylhexansäure, Isooctansäure, Neocarbonsäuren, aliphatische Dicarbonsäuren wie z.B. Sebacinsäure, Cycloalkylcarbonsäuren wie z.B. Cyclohexansäure, Arylcarbonsäuren wie z.B. Benzoësäure,

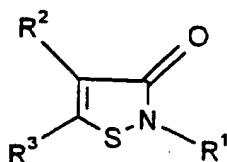
3- oder 4-Hydroxybenzoësäure oder Alkoxybenzoësäure, Weinsäure oder Glycin oder die Salze der Säuren wie Natrium, Kaliumsalze.

5 Bei Verwendung der obengenannten Säuren ist es teilweise von Vorteil, durch Zusatz von komplexbildenden, polymeren Stickstoffverbindungen wie z.B. Polyethyleniminen die Holzschutzmitteleindringung bei großtechnischen Verfahren zu verbessern.

10 Polyethylenimine (PEI, Polymine) sind bekannt und entstehen durch Polymerisation von 1,2-Ethylenimin. In ihnen liegt der Stickstoff primär (Endgruppe), sekundär und tertiär (Verzweigung) vor. Geeignet sind Polyethylenimine mit n größer als 10; sehr gute Ergebnisse werden erzielt bei Verwendung von PEI mit einem Polymerisationsgrad n zwischen 50 und 1 000. Auch können Polylysine (Fa. Sigma) Verwendung finden.

15 Die Holzschutzmittel können gegebenenfalls weitere Verbindungen, z.B. Verbindungen mit einem fungiziden Anion wie beispielsweise eine Borverbindung (z.B. Alkaliborat, Aminborat, Borsäure, Borsäureester), Fluoride (z.B. Kaliumfluorid und/oder Salze der Fluoroborsäure und/oder Fluorophosphorsäure und/oder Difluorophosphorsäure), enthalten.

20 Durch den Zusatz weiterer Wirkstoffe kann die Wirkungsbreite der erfundungsgemäßen Holzschutzmittel gegebenenfalls verbessert werden. Geeignete Verbindungen sind z.B. N-Organodiazoniumdioxyverbindungen, Organozinnverbindungen, besonders Tributyl(TBT)zinnverbindungen, Isothiazolinverbindungen der folgenden Formel



25 R^1 ist Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkenyl-, Alkinylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylrest mit einem C_3 - bis C_6 -Ring und mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, einem Aralkyl- oder Arylrest mit bis zu 19 Kohlenstoffatomen,

R^2 , R^3 unabhängig voneinander Hydrogen-, Halogen- oder C_1 - bis C_4 -Alkylrest bzw. R^2 und R^3 Teil eines Aromatenrestes oder

R^2 - R^6 bilden $-CH_2-CH_2-CH_2-$

Auch ein Zusatz weiterer Fungizide oder Insektizide ist möglich, z.B. in emulgierter Form, wie

5 N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin (Tridemorph) und/oder
 4-(3-para-tertiär-butylphenyl)2-methyl-propyl-2,6-cis-dimethylmorpholin (Fenpropimorph) und/oder
 Aldimorph,

10 chlorierte Phenole
 Tetrachlorisophthalsäure-dinitril,
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
 N-Dimethyl-N'-phenyl-(N-fluormethylthio)-sulfamid,
 N,N-Dimethyl-N'-toluyl-(N-fluormethylthio)-sulfamid,

15 Benzimidazol-2-carbaminsäure-methylester,
 2-Thiocyanomethyl-thiobenzothiazol,
 2-Iodbenzoësäureanilid,
 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-(1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on,
 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-(1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-ol,

20 Hexachlorcyclohexan,
 0,0-Diethyl-dithio-phosphoryl-methyl-6-chlorbenzoxazolon,
 2-(1,3-Thiazol-4-yl)-benzimidazol,
 N-Trichlormethylthio-3,6,7,8-tetrahydropthalimid,
 N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-3,6,7,8-tetrahydropthalimid,

25 N-Trichlormethylthiophthalimid.
 3-Iodo-2-propylbutylcarbamat,
 O,O-Dimethyl-S-(2-methylamino-2-oxoethyl)-dithiophosphat,
 O,O-Dimethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)-thiophosphat,
 O,O-Dimethyl-S-(N-phthalimido)-methyldithiophosphat,

30 O,O-Diethyl-O-(α -cyanbenzyliden-amino)-thiophosphat,
 6,7,8,9,10-Hexachlor,1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methanol-2,3,4-benzoedioxothiepien-3-oxid,
 (4-Ethoxyphenyl)-(dimethyl)-(3-(4-fluoro-3-phenoxy-phenyl)-propyl-silane,
 2-sek.-Butyl-p0henyl-N-methylcarbamat,

2-I-Propoxyphenyl-N-methyl-carbamat,
 N-Methyl-I-naphthyl-carbamat,
 Norbonen-dimethanohexa-chlorcyclosulfit,
 1-(4-Chlorphenyl)-3-(2,6-di-fluorbenzoyl)-harnstoff.

5 Acypetacs, 2-Äminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxyl, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlozolinate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluromide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, 10 Fthalide, Furalaxyl, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazoate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, 15 Trichlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Überraschenderweise zeigen diese Wirkstoffkombinationen eine besonders hohe, mitkrobizide, insbesondere fungizide Wirkung, verbunden mit einem breiten Wirk-
 spektrum gegen im Holzschutz relevante Mikroorganismen und Insekten; sie sind vor allem wirksam gegen Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende
 20 Pilze und Insekten. Beispielhaft - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Gruppen von Mikroorganismen genannt:

A: Holzverfärbende Pilze:

A1: Ascomyceten

Ceratocystis wie Ceratocystis minor

25 A2: Deuteromyceten:
 Aspergillus wie Aspergillus niger
 Aureobasidium wie Aureobasidium pullulans
 Dactylium wie Dactylium fusarioides
 Penicillium wie Penicillium brevicaule oder
 30 Penicillium variabile
 Sclerophoma wie Sclerophoma pithyophila
 Acopularia wie Scopularia phycomyces

Trichoderma wie *Trichoderma viride* oder
Trichoderma lignorum

A3: Zygomyceten:
Mucor wie *Mucor spinorus*

5 B: Holzzerstörende Pilze:

B1: Ascomyceten:
Chaetomium wie *Chaetomium globosum* oder
Chaetomium alba-arenulum
Humicola wie *Humicola grisea*
10 *Petriella* wie *Petriella setifera*
Trichurus wie *Trichurus spiralis*

B2: Basidiomyceten:
Coniophora wie *Coniophora puteana*
Coriolus wie *Coriolus versicolor*
15 *Donkioporia* wie *Donkioporia expansa*
Glenospora wie *Glenospora graphii*
Gloeophyllum wie *Gloeophyllum abietinum* oder
Gloeophyllum adoratum oder *Gloeophyllum protactum* oder
Gloeophyllum sepiarium oder *Gloeophyllum trabeum*
20 *Lentinus* wie *Lentinus cyathiformes* oder
Lentinus edodes wie *Lentinus lepideus* oder
Lentinus grinus oder *Lentinus squarrosulus*
Paxillus wie *Paxillus panuoides*
Pleurotus wie *Pleurotus ostreatus*
25 *Poria* wie *Poria monticola* oder *Poria placenta* oder
Poria vaillantii oder *Poria vaporaria*
Serpula wie *Serpula himantoides* oder
Serpula lacrymans
Stereum wie *Stereum hirsutum*
30 *Tyromyces* wie *Tyromyces palustris*

B3: Deuteromyceten
Alternaria wie *Alternaria tenius*

Cladosporium wie *Cladosporium herbarum*
Alternaria tenuis

C. Holzzerstörende Insekten wie

C1: Käfer

5 *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus Planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*,
10 *Minthes rugicollis*, *Xyleborus* spec., *Tryptodendron* spec. *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon* spec. *Dinoderus minutus*

C2: Hautflügler

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*

C3: Termiten

15 *Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucilugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

20 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten, Mikroorganismen, der Keimzahl und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend, 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, der Wirkstoffmischung, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

25 Die Insektizide liegen im allgemeinen in einer Anwendungskonzentration von 0,00001 % bis 10 %, bevorzugt 0,00001 % bis 5 %, besonders bevorzugt 0,001 % bis 1 % vor.

30 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Re-

pellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

5 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient neben Wasser gegebenenfalls ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

10 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkybenzol verwendet.

15 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dergl. zum Einsatz.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

25 Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dergl. zur Anwendung.

5 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz bevorzugt mit mittlerer Öllänge, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

10 15 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-% verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dergl. eingesetzt werden.

20 25 Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

30 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel- (gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat

oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

5 Neben diesen Hilfsmitteln werden vorzugsweise auch die in der EP-383 746, Seiten 5-6 beschriebenen Hilfsmittel als Bestandteil für Holzschutzmittel verwendet.

Unter Holz, welches durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, 10 Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmäste, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

15 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die wasserverdünnbaren Holzschutzmittel enthalten - in konzentrierter Form - die Triazol/Fungizid- bzw. Insektizidmischung im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 60 Gew.-%.

20 Die wasserverdünnbaren Holzschutzmittel enthalten - in konzentrierter Form - das Kupfer berechnet als Metall im allgemeinen, z.B. in einer Menge von 1,0 bis 15,0 % (Gewichtsprozent).

Geeignete Konzentrate bestehen z.B. aus

| | | | | |
|------|------|-----|----|--|
| 0,50 | bis | 45 | % | Kupferverbindungen |
| 5,00 | bis | 50 | % | Polyasparaginsäure oder deren Derviate |
| 25 | 0,25 | bis | 15 | % synergistischer Triazol/Fungizid- bzw. Insektizid-Mischung |
| | 0,5 | bis | 30 | % eines Emulgators und/oder einer Phosphoniumverbindung und/oder Tridemorph oder Aldimorph |
| | 0 | bis | 40 | % Verbindung mit einem fungiziden anorganischen oder organischen Anion |
| | 0 | bis | 40 | % organische Lösungsmittel |

0 bis 40 % einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure und/oder Cycloalkylcarbonsäure und/oder Cycloarylcabonsäure und/oder Borsäure oder eines Borates
 0 bis 15 % einer komplexbildenden, polymeren Stickstoffverbindung
 0 bis 5 % Alkanolamin

5 wobei die Summe jeweils 100 Gew.-% ergibt, sowie gegebenenfalls untergeordnete Mengen an anderen Bestandteilen, wie z.B. Ammoniak, Korrosionsinhibitoren, komplexbildenden Säuren (z.B. Nitritotriessigsäure, Ethylenamin-tetraessigsäure bei Verwendung von Wasser mit höheren Härtegraden) und erforderlichenfalls Wasser, dessen Anteil jedoch im allgemeinen gering gehalten werden kann und das im wesentlichen der Handhabung dient.

10 Die Erfindung erstreckt sich jedoch neben den Holzschutzmitteln (Konzentrate) gleichermaßen auch auf die durch Verdünnung der Konzentrate mit Wasser herstellbaren Imprägnierlösungen entsprechend geringerer Einzelkonzentration. Die Anwendungskonzentration beträgt z.B. 0,01 bis 1,50 Gew.-% Metall, z.B. Kupfer, in der wässrigen Imprägnierlösung, je nach Art der Imprägnierung und des Gefährdungsgrades des zu imprägnierenden Holzes.

15 Durch Auflösen der Kupfersalze, gegebenenfalls unter Wärmezufuhr, in Polyasparaginsäure/deren Derviate, gegebenenfalls unter Säure-, Wasser-, Alkanolamin oder Lösungsmittelzugabe, und anschließender Zugabe des Emulgators, der Triazolverbindungen und des synergistischen Mischpartners entstehen hochkonzentrierte Pasten, flüssige Konzentrate oder auch Zwei-Phasen-Mischungen, die nach dem Verdünnen mit Wasser zum Imprägnieren von Holz verwendet werden können. Sie ergeben auch bei hoher Konzentration in Wasser eine klare Flüssigkeit.

20 25 Die Anwendung von Imprägnierlösung zum Schutz von Holz kann durch handwerkliche Verfahren wie Sprühen, Streichen, Tauchen, Trogtränken oder durch großtechnische Verfahren wie Kesseldruckverfahren, Wechseldruckverfahren, Doppelvakuumverfahren erfolgen. Unter "Holz" sind sowohl massives Holz als auch Holzwerkstoffe wie Spanplatten, Sperrholz zu verstehen; hier kann gegebenenfalls das Holzschutzmittel auch im Leimuntermischverfahren eingebracht werden.

30 Die Kupferfixierung der erfindungsgemäßen Holzschutzmittel ist hoch, bei Einsatz für großtechnische Verfahren liegt sie bei mehr als 90 %.

Die Konzentrate oder Lösungen können durch wasserlösliche oder in Wasser emulgierbare Farbstoffe und/oder Pigmentpräparationen eingefärbt werden.

Eine Zugabe von Wachs-, Paraffin- und/oder Acrylatdispersionen zur Erzielung einer wasserabweisenden Wirkung oder Verbesserung der Fixierung ist möglich.

- 5 Die Konzentrate können gegebenenfalls auch in bindemittelenthaltende wasserverdünnbare Systeme (Grundierungen, Lasuren) eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Patentansprüche**1. Holzschutzmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt**

- an mindestens einer Kupferverbindung und Polyasparaginsäure oder einem Derivat dergleichen,
- 5 - an einer Triazol-Verbindung und
- gegebenenfalls an mindestens einem sich synergistisch ergänzenden, weiteren Fungizid und/oder Insektizid sowie
- gegebenenfalls an einem Emulgator und/oder etwas Alkanolamin.

2. Verwendung von Gemischen, die

- 10 - mindestens eine Kupferverbindung und Polyasparaginsäure oder ein Derivat dergleichen,
- eine Triazol-Verbindung und
- gegebenenfalls mindestens ein sich synergistisch ergänzendes, weiteres Fungizid und/oder Insektizid sowie
- 15 - gegebenenfalls einen Emulgator und/oder etwas Alkanolamin enthalten, zum Schutz von Holz.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01434A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B27K3/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B27K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 73-65325U XP002008498 & JP,B,48 034 205 (TANABE SEIYAKU CO LTD) see abstract --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 68-16239Q XP002008499 & JP,B,43 026 197 (KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD) see abstract --- | 1 -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 July 1996

06.08.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalkafouki, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01434

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 95-019141 XP002008500 & JP,A,06 305 906 (NITSUKO KK) , 1 November 1994 see abstract</p> <p>---</p> <p>WO,A,93 02557 (HICKSON INTERNATIONAL PLC) 18 February 1993 cited in the application</p> <p>---</p> <p>EP,A,0 593 187 (ROHM & HAAS) 20 April 1994 cited in the application</p> <p>---</p> <p>FR,A,2 158 291 (KYOWA HAKKO KOGYO KK) 15 June 1973 cited in the application</p> <p>-----</p> | 1 |
| 1 | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/EP 96/01434

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------|------------------|
| WO-A-9302557 | 18-02-93 | AU-B- | 659203 | 11-05-95 |
| | | AU-B- | 2379792 | 02-03-93 |
| | | BR-A- | 9206324 | 24-10-95 |
| | | CA-A- | 2114644 | 18-02-93 |
| | | EP-A- | 0641164 | 08-03-95 |
| | | JP-T- | 7500092 | 05-01-95 |
| | | NO-A- | 940324 | 31-01-94 |
| | | NZ-A- | 243460 | 27-06-95 |
| | | PT-A- | 100707 | 29-10-93 |
| | | US-A- | 5527384 | 18-06-96 |
| | | ZA-A- | 9205135 | 10-01-94 |
| EP-A-0593187 | 20-04-94 | US-A- | 5393868 | 28-02-95 |
| | | AU-B- | 4878693 | 28-04-94 |
| | | BR-A- | 9304184 | 10-05-94 |
| | | CA-A- | 2107609 | 14-04-94 |
| | | CN-A- | 1085574 | 20-04-94 |
| | | CZ-A- | 9302163 | 18-05-94 |
| | | FI-A- | 934505 | 14-04-94 |
| | | HU-A- | 65886 | 28-07-94 |
| | | JP-A- | 6145350 | 24-05-94 |
| | | NO-A- | 933565 | 14-04-94 |
| | | NZ-A- | 248863 | 26-07-95 |
| | | PL-A- | 300686 | 18-04-94 |
| | | ZA-A- | 9307539 | 12-04-94 |
| FR-A-2158291 | 15-06-73 | CA-A- | 990282 | 01-06-76 |
| | | DE-A- | 2253190 | 10-05-73 |
| | | GB-A- | 1404814 | 03-09-75 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01434

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B27K3/52

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B27K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 73-65325U XP002008498 & JP,B,48 034 205 (TANABE SEIYAKU CO LTD) siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p> | 1 |
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 68-16239Q XP002008499 & JP,B,43 026 197 (KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD) siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p> <p>-/-</p> | 1 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderner Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderner Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

*' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|--|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts |
| 16.Juli 1996 | 06.08.96 |
| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Dalkafouki, A |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| |
|-----------------------------|
| I - nationales Aktenzeichen |
| PCT/EP 96/01434 |

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 9503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 95-019141 XP002008500 & JP,A,06 305 906 (NITSUKO KK) , 1.November 1994 siehe Zusammenfassung --- WO,A,93 02557 (HICKSON INTERNATIONAL PLC) 18.Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt --- EP,A,0 593 187 (ROHM & HAAS) 20.April 1994 in der Anmeldung erwähnt --- FR,A,2 158 291 (KYOWA HAKKO KOGYO KK) 15.Juni 1973 in der Anmeldung erwähnt ----- | 1 |
| 1 | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01434

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|---|--|
| WO-A-9302557 | 18-02-93 | AU-B- 659203 AU-B- 2379792 BR-A- 9206324 CA-A- 2114644 EP-A- 0641164 JP-T- 7500092 NO-A- 940324 NZ-A- 243460 PT-A- 100707 US-A- 5527384 ZA-A- 9205135 | 11-05-95 02-03-93 24-10-95 18-02-93 08-03-95 05-01-95 31-01-94 27-06-95 29-10-93 18-06-96 10-01-94 |
| EP-A-0593187 | 20-04-94 | US-A- 5393868 AU-B- 4878693 BR-A- 9304184 CA-A- 2107609 CN-A- 1085574 CZ-A- 9302163 FI-A- 934505 HU-A- 65886 JP-A- 6145350 NO-A- 933565 NZ-A- 248863 PL-A- 300686 ZA-A- 9307539 | 28-02-95 28-04-94 10-05-94 14-04-94 20-04-94 18-05-94 14-04-94 28-07-94 24-05-94 14-04-94 26-07-95 18-04-94 12-04-94 |
| FR-A-2158291 | 15-06-73 | CA-A- 990282 DE-A- 2253190 GB-A- 1404814 | 01-06-76 10-05-73 03-09-75 |